胡瓜中殘留農藥DPC之測定[1]

蘇 昕[2]　　余文婉[3]　　王子正[4]

一、前　　言

2-(1-methylheptyl) -4, 6-dinitrophenyl crotonate, 簡稱 DPC(3)，中文普通名稱為白粉克(1)，為防治瓜類白粉病之有效殺菌劑。DPC 雖已被我國政府列為推廣藥劑，惟有關該劑在胡瓜中之殘留試驗，迄今尚未見諸報告，故筆者特參照 Kilgore 氏 (2)所創之比色法，測定 DPC 在胡瓜中之殘留量，並研究其遞減原因，以為將來訂定殘留許可量時之參考。本試驗進行中，承農藥研究股股長李順連技士多方鼓勵，並承園藝系洪祖仁技佐協助種植供試胡瓜；稿成後更承臺灣大學陳玉麟教授詳予改正，特附此誌謝。

1.研究報告農試字第五〇三號　2.臺灣省農業試驗所技佐　3.同所技術員

二、材　　料

(一) 供試農藥：25% Karathane, W.P. (含主成分DPC25%), Rohm and Hass Co.出品。

(二) 試劑 (Reagents)：N,N-dimethylformamide, spectro grade

n-hexane

Sulfuric acid

DPC 標準劑，純度 92%。

(三) 胡瓜：供試胡瓜係由本所園藝系協助栽培，其品種為 T 型高農新四葉。供試瓜於民國五十九年九月十四日催芽，十五日播種，十月八日分七區 (每區12株) 定植。其中二區留為對照用，其餘五區於十一月二十日施全株噴藥。試藥濃度為 1：1000 (即0.0025%)，五區用藥量共 7L。施藥前，植株上之成熟果實先被摘除，僅留幼小果實。

三、方法及步驟

(一) 標準線之調製：

以 n-hexane 為溶劑，配成 1cc 內含 10-80ug DPC 之稀釋液；取備妥不同濃度之稀釋液各 1cc 於三角瓶內，以乾燥空氣徐緩吹乾溶劑後，加入4cc 之 N, N-dimethylformamide 於三角瓶內，待二十分鐘後，溶液注入比色管 (1-cm light path) 內，以分光光度測定儀 (波長定於 444mu) 測定其吸光度 (absorbance)。本試驗所用測定儀為 Unicam Sp 500型 Spectrophotometer 。

(二) 胡瓜中殘留 DPC 之分析法：

本試驗包括「空白試驗」、「回收試驗」、「殘留持久性試驗」及「水洗試驗」等四項。供試樣品包括胡瓜之葉及果實。各項試驗除抽出前樣品之處理法不同外，其他抽出，淨化，蒸乾及測定等步驟全同。

1. 抽出前樣品之處理及抽出方法：

(1) 空白及殘留持久性試驗：自田間採回之樣品，分別以攪碎機切碎攪拌後，秤取定量，倒入 2L 裝抽出瓶內，加入適量抽出劑後振盪半小時抽出。每組供試量為葉 50g ，果實 100g；抽出劑

爲 n-hexane ，每組加入量各爲 200cc 。空白試驗之樣品採自對照區，殘留持久性試驗之樣品則採自施藥區。

（2）回收試驗：方法與空白試驗同，惟抽出前加入已知量之 DPC 標準劑。

（3）水洗試驗：自田間對照區採回之果實，浸入供試藥液（濃度爲 0.025%）內，一分鐘後取出風乾，待二小時後，分成二組試驗，「洗滌組」以自來水冲洗五分鐘（25條），「對照組」則不冲洗；待水洗組風乾後，各組分別如上1一（1）所述方法抽出。

2. 淨化及蒸乾：

各組抽出後，迅速以減壓抽氣三角瓶分別過濾，並記其還原量。各組抽出液分別倒入空瓶內，加入 20g 無水硫酸鈉，搖數分鐘後，分別濾入 500cc 之分液漏斗內，各加入 20cc 之濃硫酸，加蓋猛搖三分鐘，待分層顯明後，棄去下層（硫酸層），上層淨化液則收入空瓶內，加入 20g 無水硫酸鈉，輕搖數分鐘，淨化液再濾入磨口三角瓶內，瓶口加裝冷却回流管後，置入水溫 65–80°C 之水浴箱內，加溫蒸發瓶內淨化液。待瓶內尚殘留微量淨化液，即取出，以空氣吹乾之。

3. 測定：

淨化液被吹乾後，加入 4cc 之 N, N-dimethylformamide ，待二十分鐘後，以玻璃絲（ glass wool）濾去植物體之臘質，濾過液倒入比色管內，以測定儀測其吸光度。

四、測定結果

（一）標準線之確定：

DPC 溶於 N, N-dimethylformamide 而呈黃色反應，其波峰爲 444mu 。溶液內含標準劑 10–80ug ，經測定結果，含量低於 50ug 時，藥量與吸光度成直線；含量高於 50ug 時，則無法應用 Beer's Law ，必須以 N,N-dimethylformamide 稀釋至可測濃度。

表一、DPC 之透光率及吸光度 (a)

Table 1 The absorbance & transmitance of DPC(a)

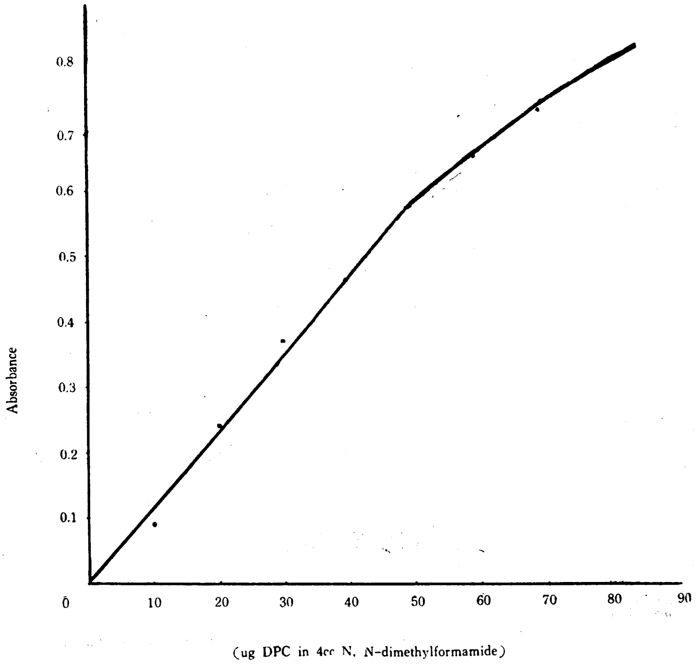
DPC (ug)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
透光率 (%) Transmitance	100	80.6	57.5	42.8	35.0	26.9	23.0	19.4	16.5
吸光度 Absorbance	0	0.09	0.24	0.37	0.46	0.57	0.64	0.71	0.78

註：(a) ug DPC 溶於 4cc N,N-dimethylformamide, 測定於 444mu。

(a) ug DPC in 4cc N,N-dimethylformamide, measured in cuvettes (1-cm light path) with an Unicam Sp 500 at 444mu

圖一、DPC之標準線

Figure I　Standard Carve of DPC



(二) 回收試驗：

回收試驗結果，顯示果實之回收率高於葉；又濃度越高，回收率越低。空白試驗結果，葉之吸光度爲0.013，果實爲0.024，干擾度極微。表二、示回收試驗結果。

表二、DPC回收量試驗

Table 2　Recovery of DPC from Cucumber

果　實　(Fruits)			葉　(Leaves)		
DPC 加入量 (DPC Added) ug	DPC 回收量 (DPC Found) ug	回收率 (Recovery) %	DPC 加入量 (DPC Added) ug	DPC 回收量 (DPC Found) ug	回收率 (Recovery) %
50	49	97	50	47	94
100	94	94	100	93	93
200	176	88	300	218	72.7
			500	377	75.4
			800	560	70
			1,025	700	68.4

(三) DPC 在胡瓜中之殘留持久性試驗：

施藥當日，葉中之最初殘留量 (initial residue) 爲 14.95ppm，隔日降爲 11.04ppm，其後殘留量之降低率隨日逐高，由 38%提高至62%；施藥後第 7 日，葉中殘留量爲1.15ppm。果實中之最初殘留量爲 1.48ppm，施藥後第 5 日，殘留量已低至 0.01ppm，降低率較葉高。

表三、DPC 在胡瓜中之殘留持久性試驗

Table 3 Decline of DPC residue in cucumber

樣品 Samples	施藥後日數 Days after application				
	0	1	3	5	7
葉 (a) Leaves (a)	14.95ppm	11.04ppm	6.85ppm	3.02ppm	1.15ppm
果實 (b) Fruits (b)	1.48ppm	0.32ppm	0.07ppm	0.01ppm	

註：(a) 50g之樣品 (50g of sample)
(b) 100g之樣品 (100g of sample)

實驗期間，田間之氣象曾詳爲記錄，平均溫度爲 21°C，濕度 70%，雨量 0.55mm.。施藥當日及其隔日，曾斷續下雨。

表四、試驗期間之氣象資料

Table4 Field climates (Nov. 20 to Nov. 27, 1970)

日期 Date	20 (a)	21	22	23	24	25	26	27
日平均溫(°C) Temperature	20.95	19.00	17.90	18.75	22.80	22.10	23.75	21.90
濕度 (%) Humidity	74.0	80.0	83.0	69.0	64.0	60.0	63.5	68.0
雨量(mm) Rainfall	0.6	3.6	0	0.2	0	0	0	0

註：(a)噴藥日 (Application day)

(四) 洗滌對果實中殘留量之影響：

水洗試驗之結果，證明附着或殘留於果實上之 DPC 極易被水冲失。浸藥風乾後二小時之胡瓜，以水洗滌後，其上附着之藥量，竟較未洗滌者低50%。第五表中「對照組」係浸藥風乾後未經洗滌之胡瓜果實。

表五、洗滌對胡瓜中 DPC 殘留量之影響

Table 5 Effect of washing on DPC residues in fruits

組別 Treatments	果實含藥量 Residues in fruits (ppm)			損失率 (%) Loss
	I	II	平均	
對照組 Check	0.60	0.56	0.58	
洗滌組 Washing	0.31	0.27	0.29	50

五、討　　論

(一) 抽出，淨化及回收率：

理想之淨化方法，爲淨化過程快，脫色完全，損失量低。本試驗以 n-hexane 爲抽出劑，濃硫酸爲脫色劑，又淨化液不再以裝有 100g 無水硫酸鈉之濾管過濾，手續較原方法簡易，而回收率反較高，故不失爲一理想之方法。

(二) 殘留量遞減之原因：

1. 受風吹、日曬、雨淋：

據田村氏(3)之報告， DPC 在 29° 以上之氣溫下，殺菌力急遽下降，其原因爲殘留藥易受高温分解。

又，據本試驗，果實中最初殘留量爲 1.48ppm ，施藥後第一日爲 0.32ppm ，僅隔一日，殘留量竟降低80%，其原因爲施藥當日及次日，田間曾斷續下雨，雨量頗大，而由水洗試驗可推測部分附着或殘留於果實上（中）之 DPC ，受雨淋而流失。

2. 隨植物體本身之增長而相對降低：

施藥當日，果實之平均重量爲5.9克，而施藥後第五日，其平均重量爲 10.8克，增長率頗高，故殘留果實中之 DPC ，會因果實本身之增長而相對稀釋。表六、示果實之增長率對殘留量之影響。

表六、殘留量與果實增長率之關係

Table 6　Growth of fruits effects on the residues

日　期 Date	施藥後日數 Days after application	平均果重 Ave. wt. of fruit (g)	最初殘留量百分比 % of initial residue	推測值 Estimated (ppm)	實測值 Observed (ppm)
20/11	0	5.9	100	1.48	1.48
21/11	1	6.1	97.1	1.44	0.32
23/11	3	7.9	74.6	1.10	0.07
25/11	5	10.8	54.6	0.08	0.01

由表六知果實中 DPC 之殘留量，其遞減原因，除受果實本身之增長外，尙受前述氣象因子等之影響。

3.在植物體內代謝：

DPC 在胡瓜體內，必有部分代謝而轉變；而其代謝物之性質及殘留量，須藉 gas chromatograph 及 mass spectrometer 等進一步分析。本比色法僅能測母體化合物 (parent pesticide) 之殘留量，無法分析代謝物之殘留量。

(三) 殘留量與安全問題：

本試驗結果雖指出 DPC 在胡瓜中極易分解，施藥當日，果實中之最初殘留量爲 1.48 ppm ，而施藥後第五日已降至 0.01ppm ，但因 DPC 在胡瓜中之殘留許可量尙未訂出(4)，故是否已達安全程度，尙待進一步之研究。

六、參考文獻

（1）孫定國、廖龍盛，（1970）：實用農藥，P. 150–151。
（2）Kilgore, W.W. and Cheng, K.W. （1963）：
Extraction and Determination of Karathane Residues in Fruits. Agr. Food. Chem. 11 （6）:477–479.
（3）田村浩國（1957）：農業技術研究報告，C （7）: 105–111.
（4）Pesticide Review （1970）：N.A.C. News. 28 （3）：12.

DETERMINATION OF DPC RESIDUES IN CUCUMBER

by

Hsin Su, Wen-wan Yu & Tuzz-jeng Wang

Summary

Kilgore's colorimetric method has been modified for the determination of 2-（1-Me-hylheptyl）-4, 6- dinitrophenyl crotonate （abbr. DPC） residues in cucumber.

The residue is suitably extracted with n-hexane and purified by washing with sulfuric acid.

Result of washing experiment has shown the residues are easily removed by tap water washing.

Recovery experiments （table 2） and residue data （table 3）are also presented.